

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2004323948
PUBLICATION DATE : 18-11-04

APPLICATION DATE : 28-04-03
APPLICATION NUMBER : 2003123228

APPLICANT : ELECTROPLATING ENG OF JAPAN CO;

INVENTOR : SONE TAKAYUKI;

INT.CL : C25D 3/56 C25D 7/00 G11B 5/858 H01F 41/26

TITLE : ELECTROCRYSTALLIZATION PLATING BATH FOR FORMING MAGNETIC FILM, AND
ELECTROCRYSTALLIZATION PLATING METHOD USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrocrystallization plating liquid for forming an Fe-Pt alloy magnetic film and an Fe-Pd alloy magnetic film as a new electrocrystallization plating bath for diversifying the magnetic film composing a magnetic recording medium and forming the magnetic film at a large scale and low cost.

SOLUTION: The electrocrystallization plating bath for forming a magnetic film of an iron-platinum alloy comprises: 1 to 50 g/L iron sulfate heptahydrate; 2 to 60 g/L chloroplatinic acid (IV); 0.5 to 50 g/L ammonium tartrate; and 5 to 250 g/L ammonia. The electrocrystallization plating bath for forming a magnetic film of an iron-palladium alloy comprises: 1 to 50 g/L iron sulfate heptahydrate; 0.2 to 50 g/L palladium chloride; 0.5 to 70 g/L ammonium tartrate; 0.5 to 30 g/L ammonium chloride; and 0.1 to 10 g/L cresolsulfonic acid.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-323948

(P2004-323948A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 25 D 3/56

C 25 D 3/56

Z N M F

4 K O 2 3

C 25 D 7/00

C 25 D 7/00

K

4 K O 2 4

G 1 1 B 5/858

G 1 1 B 5/858

5 D 1 1 2

H 0 1 F 41/26

H 0 1 F 41/26

5 E O 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-123228 (P2003-123228)

(22) 出願日 平成15年4月28日 (2003.4.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 2002年11月
2日 社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演
概要」に発表

(71) 出願人 000228165

日本エレクトロプレイティング・エンジニ
ヤース株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(72) 発明者 細入 香織里

東京都八王子市南大沢1-1 東京都立大
学内

(72) 発明者 王 峰

東京都八王子市南大沢1-1 東京都立大
学内

(72) 発明者 土井 さやか

東京都八王子市南大沢1-1 東京都立大
学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性膜形成用電析めっき浴及びそれを用いた電析めっき方法

(57) 【要約】

【課題】磁気記録媒体を構成する磁性膜のバリエーションを増やし、大量、且つ低コストで磁性膜の形成が可能となるべく、新たな電析めっき浴としてFe-Pt合金磁性膜及びFe-Pd合金磁性膜形成用の電析めっき液を提供する。

【解決手段】硫酸鉄七水和物を1~50g/L、塩化白金酸(IV)を2~60g/L、酒石酸アンモニウムを0.5~50g/L、アンモニアを5~250g/Lを含有する鉄-白金合金の磁性膜形成用電析めっき浴及び、硫酸鉄七水和物を1~50g/L、塩化パラジウムを0.2~50g/L、酒石酸アンモニウムを0.5~70g/L、塩化アンモニウムを0.5~30g/L、クレーゾールスルホン酸を0.1~10g/Lを含有する鉄-パラジウム合金の磁性膜形成用電析めっき浴とした。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸鉄七水和物を1～50 g/Lと、塩化白金酸(IV)を2～60 g/Lと、酒石酸アンモニウムを0.5～50 g/Lと、アンモニアを5～250 g/Lとを含有することを特徴とする鉄-白金合金の磁性膜形成用電析めっき浴。

【請求項2】

請求項1に記載の磁性膜形成用電析めっき浴を用いて磁性膜形成のめっき処理を行う電析めっき方法であって、

電流密度100～1000 A/m²、液温30～80℃でめっき処理を行う電析めっき方法。

【請求項3】

硫酸鉄七水和物を1～50 g/Lと、塩化パラジウムを0.2～50 g/Lと、酒石酸アンモニウムを0.5～70 g/Lと、塩化アンモニウムを0.5～30 g/Lと、クレーゾールスルホン酸を0.1～10 g/Lを含有することを特徴とする鉄-パラジウム合金の磁性膜形成用電析めっき浴。

【請求項4】

請求項3に記載の磁性膜形成用電析めっき浴を用いて磁性膜形成のめっき処理を行う電析めっき方法であって、

電流密度60～120 A/m²、液温20～60℃でめっき処理を行う電析めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体を構成する磁性膜の形成に関し、特に、鉄-白金合金(以下、Fe-Pt合金と略す場合もある)磁性膜及び、鉄-パラジウム合金(以下、Fe-Pd合金と略す場合もある)磁性膜を電析めっきにより形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、磁気記録媒体の製造においては、記録密度の高密度化のため、スパッタリング法や真空蒸着法のような乾式法によりディスク基板上に形成した磁性膜を記録層とする薄膜型の磁気記録媒体の研究開発が盛んに行われている。

【0003】

この磁気記録媒体の磁性膜材料としては、Feを含む鉄系合金等が一般的に知られている。これらの磁性膜は高記録密度特性を有し、乾式法により形成した薄膜の記録層はその記録密度を飛躍的に向上させているのが現状である。

【0004】

しかしながら、乾式法により磁性膜を形成する場合、大量生産性の観点からすると、十分に満足するものとはいえない。いわゆるブロードバンド化による大量情報通信技術の進展を考慮すると、今後、高密度の記録媒体は必須であり、より高密度記録媒体を大量且つ低コストで提供できる製造技術が必要となる。このようなことから、大量生産が可能となる電析めっきという湿式法による磁性膜製造技術が現在注目されている。

【0005】

例えば、鉄系合金磁性膜では、Fe-Ni系合金磁性膜(特許文献1、2参照)のめっき浴が知られている。

【0006】

【特許文献1】特開2002-249894号公報

【特許文献2】特開2001-284154号公報

【0007】

【発明の解決する課題】

このようにFe-Ni系合金は磁性特性に優れ、電析めっきにより磁性膜を形成する技術も存在するため、現在はFe系合金磁性膜として多く利用されている。

【0008】

【発明の解決する課題】

ところで、Fe系合金のなかにはFe-Pt合金やFe-Pd合金が磁性特性に優れるものとして知られている。Fe-Pt合金は $L1_0$ 構造を有し、高い磁気異方性を持つことが知られており、微粒状態でも熱の影響が少ない磁性膜となることが期待されている。しかしながら、このFe-Pt合金に関しては、本発明者らが知る限りにおいて、真空蒸着法やスパッタリング法などの乾式法にて膜形成が行われているのみで、電析めっきによりFe-Pt合金磁性膜を形成する技術はない。

【0009】

また、Fe-Pd合金は、FeとPdの組成が1:1及び1:3の原子比組成の付近で、不規則fcc（面心立方晶）と $L1_0$ 及び $L1_2$ との相変態を示し、30at%Pd付近の組成ではマルテンサイト変態を示すことが知られており、磁性特性を有する形状記憶合金として注目されている。しかしながら、このFe-Pd合金に関しても、本発明者らが知る限りにおいて、真空蒸着法やアーク溶解法などの乾式法にて膜形成が行われているのみで、電析めっきによりFe-Pd合金磁性膜を形成する技術はない。

【0010】

本発明は、以上のような事情のもとになされたもので、磁気記録媒体を構成する磁性膜のバリエーションを増やし、大量、且つ低コストで磁性膜の形成が可能となるべく、新たな電析めっき浴、即ち、Fe-Pt合金磁性膜及びFe-Pd合金磁性膜形成用の電析めっき液を提供する。

【0011】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するため、本発明者らは、鉄系合金磁性膜材料として、Fe-Pt合金及びFe-Pd合金について鋭意研究した結果、これら鉄系合金で磁性膜を形成できる新しい電析めっき浴を見出した。

【0012】

まず、第一の本発明は、Fe-Pt合金磁性膜を形成するもので、硫酸鉄七水和物を1～50g/Lと、塩化白金酸(IV)を2～60g/Lと、酒石酸アンモニウムを0.5～50g/Lと、アンモニアを5～250g/Lとを含有することを特徴とする鉄-白金合金の磁性膜形成用電析めっき浴である。そして、第二の本発明はFe-Pd合金磁性膜を形成するもので、硫酸鉄七水和物を1～50g/Lと、塩化パラジウムを0.2～50g/Lと、酒石酸アンモニウムを0.5～70g/Lと、塩化アンモニウムを0.5～30g/Lと、クレゾールスルホン酸を0.1～10g/Lを含有することを特徴とする鉄-パラジウム合金の磁性膜形成用電析めっき浴である。

【0013】

以下、本発明に係る各電析めっき浴について説明する。まず、第一の発明であるFe-Pt合金磁性膜については、硫酸鉄七水和物と、塩化白金酸(IV)と、酒石酸アンモニウムと、アンモニアとを含有する組成の電析めっき浴により形成することができる。

【0014】

硫酸鉄七水和物は、1g/L未満であると、析出物中の鉄の析出がしづらくなり、50g/Lを超えると鉄が沈殿しやすくなる傾向となる。塩化白金酸(IV)は、2g/L未満であると、白金が析出しづらくなり、60g/Lを超えると、合金比率をコントロールしづらくなる傾向となる。

【0015】

酒石酸アンモニウムは、鉄の錯化剤の役割をし、0.5g/L未満であると、鉄が沈殿しやすくなり、60g/Lを超えると鉄が共析しづらくなる傾向となる。また、アンモニアは、白金の錯化剤の役割をし、5g/L未満であると、白金が沈殿しやすくなり、250g/Lを超えると白金が共析しづらくなる傾向となる。

【0016】

本発明に係る鉄-白金合金の磁性膜形成用電析めっき浴により磁性膜を形成する場合、電

流密度を $100\sim1000\text{A}/\text{m}^2$ 、液温 $30\sim80^\circ\text{C}$ でめっき処理を行うことが好ましい。電流密度が $100\text{A}/\text{m}^2$ 未満であると、析出物の外観が均一となり、 $1000\text{A}/\text{m}^2$ を超えると、析出物の外観が焼けた状態になる傾向となる。そして、液温が 30°C 未満であると析出しなくなり、 80°C を超えるとアンモニアが揮発し、めっき液の安定性が悪くなる傾向となる。

【0017】

本発明に係る鉄-白金合金の磁性膜形成用電析めっき浴により磁性膜を形成すると、得られる磁性膜は微細な結晶により構成されており、 $34\text{at}\%\sim81\text{at}\%$ という白金の比率が高い場合にあってはfccの固溶体を形成するものである。

【0018】

次に、第二の発明であるFe-Pd合金磁性膜については、硫酸鉄七水和物と、塩化パラジウムと、酒石酸アンモニウムと、塩化アンモニウムと、クレーゾールスルホン酸とを含む組成の電析めっき浴から形成することができる。

【0019】

硫酸鉄七水和物は、 $1\text{g}/\text{L}$ 未満であると、析出物中の鉄が析出しづらくなり、 $50\text{g}/\text{L}$ を超えると鉄が沈殿しやすくなる傾向となる。塩化パラジウムは、 $0.2\text{g}/\text{L}$ 未満であると、パラジウムが析出しづらく、不均一な析出物となる傾向があり、 $50\text{g}/\text{L}$ を超えると、鉄が析出しなくなる傾向となる。

【0020】

酒石酸アンモニウムは、鉄の錯化剤の役割をし、 $0.5\text{g}/\text{L}$ 未満であると、鉄が沈殿しやすくなり、 $70\text{g}/\text{L}$ を超えると鉄が共析しづらくなる傾向となる。塩化アンモニウムは、電気電導塩の役割をし、 $0.5\text{g}/\text{L}$ 未満であると、電気伝導の能力が低下して析出物の外観が不均一となり、 $30\text{g}/\text{L}$ を超えると、塩析を生じやすくなる傾向となる。クレーゾールスルホン酸は、光沢剤の役割をし、 $0.1\text{g}/\text{L}$ 未満であると、十分な光沢外観が得られず、 $10\text{g}/\text{L}$ を超えると析出物の外観に曇りが発生する傾向となる。

【0021】

本発明に係る鉄-パラジウム合金の磁性膜形成用電析めっき浴により磁性膜を形成する場合、電流密度を $60\sim120\text{A}/\text{m}^2$ 、液温 $20\sim60^\circ\text{C}$ でめっき処理を行うことが好ましい。電流密度が $60\text{A}/\text{m}^2$ 未満であると、析出物の外観が不均一で且つ鉄の析出がしづらくなり、 $120\text{A}/\text{m}^2$ を超えると、析出物の外観が不均一となるからである。そして、液温が 20°C 未満であると全く析出しなくなり、 60°C を超えると鉄の析出がしづらくなる傾向となるからである。

【0022】

本発明に係る鉄-パラジウム合金の磁性膜形成用電析めっき浴により磁性膜を形成すると、得られる磁性膜は微細な結晶により構成され、パラジウムの比率が高い場合($48\text{at}\%\sim77\text{at}\%$)にあってはfccの固溶体を形成するものである。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0024】

第一実施形態：この第一実施形態では、Fe-Pt合金磁性膜を形成する場合を説明する。磁性膜の形成は、表1に示す組成のめっき浴を準備し、チタン製のメッシュコーティングがされたPtアノード電極と、Cuカソード電極とを用いて電析めっきすることにより行った。めっき処理は、液温 60°C 、電流密度を10、25、50、73、 $90\text{A}/\text{m}^2$ の5つの条件で行い、電析厚み $0.2\sim0.5\mu\text{m}$ の磁性膜を形成した。また、電析中にめっき液の攪拌を行った。

【0025】

【表1】

	実施例 1	実施例 2
硫酸鉄七水和物 (g/L)	0. 5 2	0. 4 3
塩化白金酸 (IV) (g/L) (Pt 濃度として)	8. 8	6. 8
酒石酸アンモニウム (g/L)	0. 6 9 5	0. 5 7 5
アンモニア (g/L)	1 7. 0	1 7. 0

【0026】

実施例1及び2のめっき浴において、5つの電流密度条件により得られたFe-Pt合金磁性膜をそれぞれエネルギー分散型X線分光器(EDS)により分析し、磁性膜のPt比率(at%)を調べた。その結果を図1に示す。図1より、電流密度が大きくなると、磁性膜中でのPtの占める割合が増加していることが判明した。また、めっき浴中のPt濃度が高いほど磁性膜中でのPtの占める割合が大きいたことが確認された。この結果より、めっき浴の組成や電流密度を変化させることにより、組成の異なるFe-Pt合金磁性膜(Pt34.6~81.8at%)が得られることが判明した。

【0027】

次に、本実施形態で得られたFe-Pt合金磁性膜の化学結合状態をX線光電子回折法(XPS)により調べた結果について説明する。この測定は、実施例1の電流密度10A/m²(Pt57.2at%、図1参照)で得られた膜により行った。その結果、膜中のFe、Ptは、ともに金属状態のものであることが判明した。

【0028】

そして、本実施形態で得られたFe-Pt合金磁性膜の結晶構造、結晶粒径をX線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM、倍率60万倍)により調べた結果について説明する。この測定は、実施例2の電流密度10A/m²(Pt34.0at%、図1参照)、実施例1の電流密度10A/m²(Pt57.2at%、図1参照)、実施例1の電流密度50A/m²(Pt75.5at%、図1参照)で得られた3つの膜について行った。その結果、電析めっきにより得られたFe-Pt合金磁性膜は、5nmオーダーの非常に微細化した結晶であることが判明した。

【0029】

さらに、本実施形態で得られたFe-Pt合金磁性膜の磁気的性質を振動型磁気天秤(VSM)により調査した結果について説明する。この測定は、実施例1の電流密度10A/m²(Pt57.2at%、図1参照)で得られた膜について行った。その結果、めっきしたままのサンプルでは、保持力は面方向で、わずか10.3Oeであった。これに対して、同じサンプルで、真空下(10⁻⁵~10⁻⁶Pa)450°、1時間のアニール処理をした磁性膜についてX線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM、倍率60万倍)により観察したところ、磁性膜構造の規則化が規則fcc構造であることが判明した。そして、その保持力は面垂直方向で572.8Oeであった。

【0030】

第二実施形態：この第二実施形態では、Fe-Pd合金磁性膜を形成する場合を説明する。磁性膜の形成は、表2に示す組成のめっき浴を準備し、白金製のメッシュコーティングがされたアノード電極と、Cuカソード電極とを用いて電析めっきすることにより行った。めっき処理は、液温40℃、電流密度を60、70、80、90、100、110、120A/m²の7つの条件で行い、電析厚み0.2~0.5μmの磁性膜を形成した。また、電析中にめっき液の攪拌を行った。

【0031】

【表2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5
硫酸鉄七水和物 (g/L)	9. 7 3	1 1. 1 2	1 2. 5 1
塩化パタジウム (g/L) (Pd 濃度として)	1. 6 0	1. 0 6	0. 5 3
酒石酸アンモニウム (g/L)	1 2. 8 9	1 4. 7 3	1 6. 5 7
塩化アンモニウム (g/L)	4. 0 1	4. 0 1	4. 0 1
クレゾールスルホン酸 (g/L)	0. 9 4	0. 9 4	0. 9 4

【0032】

実施例3～5のめっき浴において、7つの電流密度条件により得られた各Fe-Pd合金磁性膜をそれぞれエネルギー分散型X線分光器(EDS)により分析し、磁性膜のPd比率(at%)を調べた。その結果を図2に示す。図2より、電流密度が大きくなると、磁性膜中でのPdの占める割合が減少していることが判明した。また、めっき浴中のPd濃度が高いほど磁性膜中でのPdの占める割合が増加することが確認された。この結果より、めっき浴の組成や電流密度を変化させることにより、組成の異なるFe-Pd合金磁性膜(Pd8～77at%)が得られることが判明した。

【0033】

次に、本実施形態で得られたFe-Pd合金磁性膜の化学結合状態をX線光電子回折法(XPS)により調べた結果について説明する。この測定は、実施例3の電流密度80A/m²(Pd77at%、図2参照)で得られた膜により行った。その結果、膜中のFe、Pdは、ともに金属状態のものであることが判明した。

【0034】

そして、本実施形態で得られたFe-Pd合金磁性膜の結晶構造、結晶粒径をX線回折(XRD)、透過電子顕微鏡(TEM、倍率60万倍)により観察した結果について説明する。この観察は、実施例4の電流密度110A/m²(Pd15at%、図2参照)、実施例5の電流密度90A/m²(Pd48at%、図2参照)、実施例3の電流密度80A/m²(Pd77at%、図2参照)で得られた3つの膜について行った。その結果、電析めっきにより得られたFe-Pd合金磁性膜は、5nmオーダーの非常に微細化した結晶で構成されており、膜中のPd比率が高くなると結晶粒径が小さくなる傾向も判明した。また、Pdが15at%の低い比率の磁性膜ではbcc固溶体構造をしており、Pdが48at%、77at%の高い比率の磁性膜ではfcc固溶体構造をしていることが判明した。

【0035】

さらに、本実施形態で得られたFe-Pd合金磁性膜の磁気的性質を振動型磁気天秤(VSM)により調査した結果について説明する。この測定は、実施例4の電流密度90A/m²(Pd52at%、図2参照)で得られた膜について行った。その結果、52at% Pdである磁性膜では、面内方向に磁化容易軸を持つことが判った。

【0036】

最後に、本実施形態で得られたFe-Pd合金磁性膜の表面状態を操作電子顕微鏡(SEM、傾斜角30° 倍率65000)により観察した結果について説明する。この観察は、実施例5の電流密度120A/m²(Pd8at%、図2参照)、実施例5の電流密度110A/m²(Pd28at%、図2参照)、実施例5の電流密度80A/m²(Pd54at%、図2参照)、実施例5の電流密度60A/m²(Pd77at%、図2参照)で得られた4つの膜について行った。その結果、Pd8at%、Pd28at%の磁性膜については、若干の起伏が見られるものの、表面状態は非常に滑らかであることが判った。

【0037】

【発明の効果】

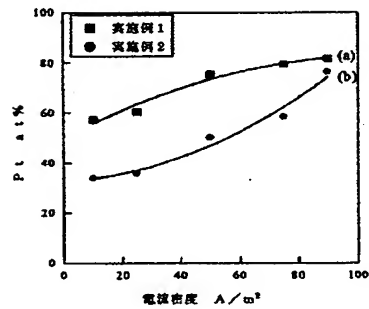
以上説明したように、本発明の磁性膜形成用電析めっき浴によれば、Fe-Pt合金磁性膜及びFe-Pd合金磁性膜を形成することができ、磁気記録媒体を構成する磁性膜のバリエーションを増やし、大量、且つ低コストで磁性膜の形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

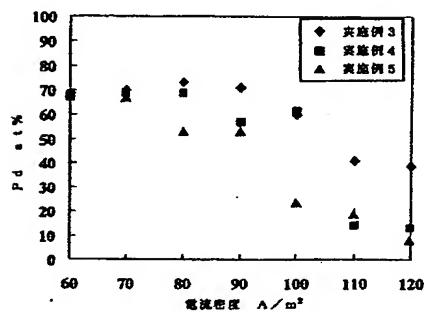
【図1】第一実施形態の電流密度とPt比率の関係を示すグラフ。

【図2】第二実施形態の電流密度とPd比率の関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



(72)発明者 渡辺 徹

東京都八王子市南大沢 1-1 東京都立大学内

(72)発明者 葛島 俊夫

神奈川県平塚市日向岡 1-13-17

(72)発明者 曾根 孝之

神奈川県足柄上郡中井町雑色 118-3

Fターム(参考) 4K023 AB18 AB45 AB46 BA06 BA08 CB03 CB11 DA06 DA07 DA08

4K024 AA24 AB01 BB14 CA01 CA04 CA06

5D112 AA04 AA05 BB02 BB06 BD03 EE02

5E049 AA01 BA06 LC02